

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25 °C 相图及其应用

宋彭生¹, 董亚萍^{1,2}, 李 武^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008; 2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008)

摘 要: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系相图对于硫酸钠亚型富锂卤水分离提取锂盐、锂辉石加工利用和锂盐产品的开发利用工艺制定都有指导作用。20 世纪 50 年代曾有人研究过这一体系 25 °C 时的相图, 限于当时的科研水平, 液相组成确定不准确, 对平衡固相的判断, 后来诸多研究结果证明也有错误。50 多年来再没有人研究这一五元体系相图。利用我们提出的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元体系热力学模型, 对该五元体系的平衡溶液组成和正确的平衡固相进行理论预测, 给出了该体系的完整相图。结合硫酸锂混盐分离、加工实例阐述了该五元体系相图的应用。

关键词: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图; 水盐体系相平衡热力学; 硫酸锂混盐加工

中图分类号: TS396

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)03-0009-09

从盐湖卤水中生产锂盐和后续产品加工都要涉及到含锂盐的水盐体系相平衡关系^[1-3]。智利 SQM 公司从阿塔卡玛盐湖卤水生产锂盐规模已达 3×10^4 t, 1982 年投产前曾进行了 7 年的准备工作, 实验室相化学和盐田工艺研究就长达 6 年之久^[4]。青藏高原富锂盐湖卤水化学组成大致属于 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系, 甚至还可加入硼酸盐来概括表示^[5-6]。我国科研人员对盐湖卤水体系相平衡曾开展了大量研究工作, 特别是针对硫酸镁亚型和碳酸盐型体系已取得一定成果^[3]。

1 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系的相平衡

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系是重要的含锂盐五元体系之一^[1-3], 在近年盐湖锂资源开发热潮促进下水盐体系相平衡的众多研

究中, 却没有涉及该五元体系的研究报道^[3]。我国目前加大力度开发的盐湖锂资源主要集中在硫酸镁亚型和碳酸盐型盐湖。该五元体系不仅针对典型的硫酸钠亚型卤水分离提取锂盐有直接的指导作用, 对硫酸镁亚型卤水提锂和后续工艺过程中间物料的分离过程同样有指导作用。特别要指出的是, 针对锂辉石矿硫酸法过程, 该五元体系相关作用更明显, 因为浸取过程除杂后其最终母液完全属于这一五元交互体系。

2 仅有的研究工作平衡固相的判断有误

在迄今为止的化学文献中, 只有加拿大 Campbell 等人在 1961 年发表了他们对该五元体系的研究^[7], 这是截止目前唯一的一篇论文。由于受当时科研水平的限制, 该研究明显存在三方面的不足: 1) 平衡溶液组成测定方法

收稿日期: 2017-05-25; 修回日期: 2017-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(41472078); 柴达木联合基金(U1607103)

作者简介: 宋彭生(1937-), 男, 研究员。

的局限性。当时还没有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 3 个碱金属离子共存时的分别准确测定方法,他们只能采用当时最好的火焰光度计法测定,方法不确定性为 2%。 Cl^- 离子采用 AgCl 重量法,并认为硫酸钡重量法测定 SO_4^{2-} 不准确,而采用了阴阳离子差减法求得。甚至在研究子体系 Li 、 Na 、 $\text{K}/\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 时^[8],是测定总 Cl 离子含量和溶液密度,在事先配置好已知 LiCl 、 NaCl 、 KCl 含量和溶液密度的网线图上,按作图内插法求得 3 种盐含量的。2) 子体系研究不充分。当时对 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中存在复盐与否,尚未正确认识到。作者们自己在研究五元体系的子体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 时^[9],认为 25℃ 时存在 Li_2SO_4 与 Na_2SO_4 之间的固溶体,29.5℃ 以上时才存在复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。但在 1956 ~ 1961 年间苏联化学家 И. Н. Лепешков、Н. В. Бодалева 和 Ху Кэ-юань (我国化学家胡克源) 等连续发表 10 多篇含锂盐水电体系相平衡详细研究的论文^[10-15],明确证实 25℃ 三元体系中复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的存在。并完整地给出了该复盐的折光指数、X-射线衍射谱图、热分析谱图以及晶体照片等。3) 没能全面反映出该五元体系的相平衡关系。Campbell 等给出了 59 组数据,但仅有 5 个无变量点的组成。就连包含原始组分 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的任何无变量点都没有给出,这样的相图数据显然是不完整的。况且,更没有涉及到三元复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 的任何信息。而 И. Н. Лепешков 等人的研究^[16]指出,在 15℃ ~ 100℃ 范围内皆有三元复盐存在。我国在当今含锂盐水电体系相平衡研究的热潮中,未把这些研究成果正确反映出来,对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 这一五元体系的认知,50 多年来未有任何进展是不应该的。

3 热力学模型及 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度的预测

我们在 2000 年提出了适用于 25℃ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 六元体系的电解质溶液热力学模型^[6,17-19]。模型利用美国化学家 Pitzer 提出的离子相互作用理

论^[20-21],在我们自己测定了许多含锂盐混合溶液热力学和含锂盐水电体系相平衡数据后,结合近年文献中的数据总计 1 000 多个^[22],经参数化处理后获得了模型所需的全部参数。

模型在含锂卤水热力学性质计算、组分体系溶解度预测、含锂卤水等温蒸发过程计算等方面的应用,已在多处作过介绍^[23-25]。本文采用此模型计算 25℃ 时 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度,并介绍此五元体系相图的某些应用。模型预测的该五元体系溶解度可信程度如何,是首要的问题。目前我们只能从该五元体系所包含的四元体系相平衡的预测值与实验结果进行对比,用以帮助我们判断该五元体系溶解度预测结果的可信程度。图 1 ~ 图 6 给出了几个含硫酸锂的三元体系、四元体系预测值与实验结果的对比^[22-26]。

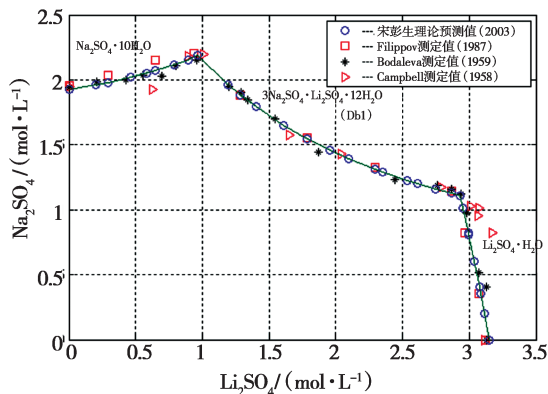


图 1 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 相图对比

Fig. 1 Phase diagram of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25℃

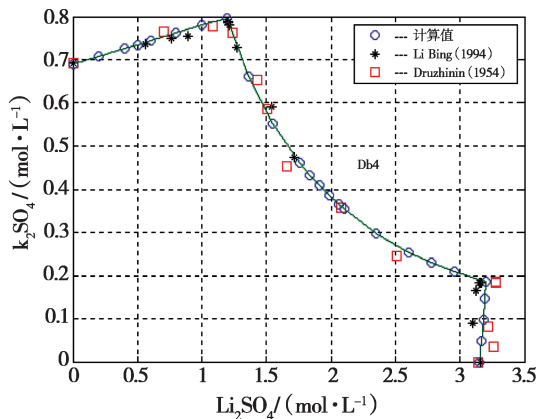


图 2 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 相图的对比

Fig. 2 Phase diagram of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25℃

从图1~图6多个相图的对比可以清楚地看出,从三元体系到四元体系,模型预测与实验测定的相图完全吻合。近50多年的研究表明^[3],五元体系 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}/\text{Cl}, \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 中再没有发现新的化合物。因此,完全有理由相信,模型预测的该五元体系溶解度是可信的。

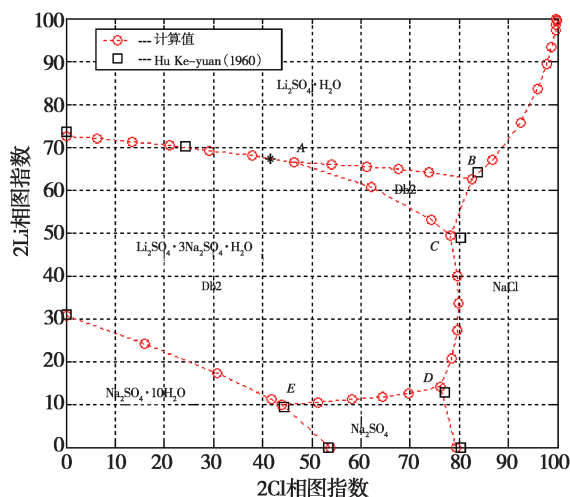


图3 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图对比

Fig. 3 Phase diagram of $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

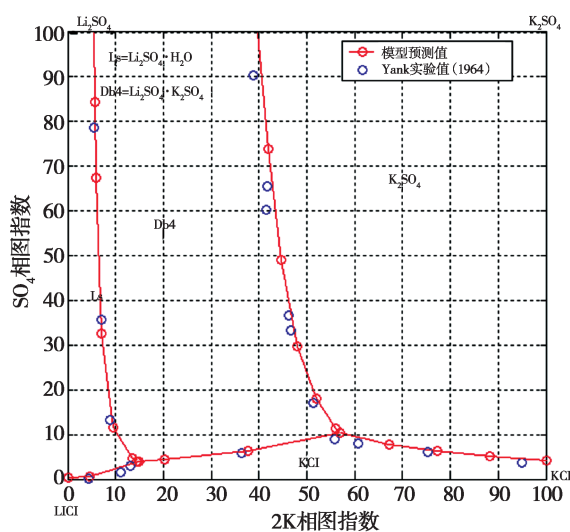


图4 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图对比

Fig. 4 Phase diagram of $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

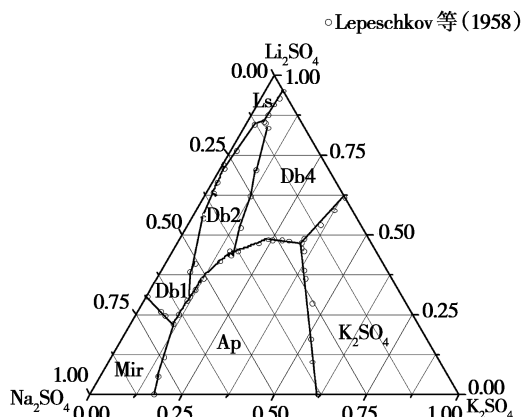


图5 Лепешков 的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相图

Fig. 5 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C by Lepeschkov

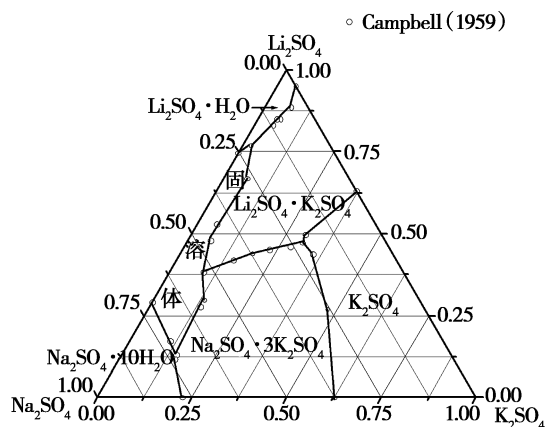


图6 Campbell 的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相图

Fig. 6 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C by Campbell

计算获得的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元交互体系 25 °C 的无变量点的组成列在表1中,还给出了溶液的水活度 a_w 。浓度单位为 $\text{mol}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$ 。编号带有星号和惊叹号的盐类组成与其它所列盐的种类不同。

表 1 计算的 25 °C $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度(质量摩尔浓度单位 m)Table 1 Calculated solubilities in the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ systems at 25 °C

序号 [△]	LiCl	NaCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	aw	固 相
114 [*]	6.576 9	0.747 2	0.791 3	0.186 2	0.575 6	Db3 + Db4 + Ls + Syl
115	1.062 8	4.712 5	0.547 8	0.555 9	0.714 9	Ap + Db3 + H + Th
116 [*]	2.259 9	2.852 7	1.452 5	0.436 0	0.712 7	Ap + Db3 + Db4 + Syl
117	1.072 6	4.440 1	0.656 7	0.540 5	0.722 5	Ap + Db1 + Db3 + Th
118	1.117 0	4.619 3	0.591 6	0.498 8	0.715 6	Db1 + Db3 + H + Th
119	3.621 5	2.208 9	0.773 5	0.058 3	0.686 0	Db1 + Db2 + Db3 + H
120	4.662 2	1.541 7	0.619 6	0.048 7	0.660 6	Db2 + Db3 + H + Ls
121	0.716 8	1.541 3	2.298 9	0.455 3	0.805 3	Ap + Db1 + Mir + Th
122 [*]	2.165 4	0.941 8	2.401 3	0.385 0	0.770 9	Ap + Ar + Db4 + Syl
123 [!]	3.319 7	0.749 6	1.215 4	0.035 5	0.745 1	Db1 + Db2 + Db3 + Ls
124 [*]	6.768 6	1.039 9	0.758 1	0.153 4	0.552 5	Db3 + H + Ls + Syl
125 [*]	1.809 0	4.031 9	1.192 4	0.444 7	0.692 5	Ap + Db3 + H + Syl
126 [*]	20.103 0	0.061 8	0.890 6	0.059 0	0.106 3	H + Lc + Ls + Syl

△表中序列号为整个五元体系分析盐顺序号中含锂盐析出阶段的序号,下同

Ap — $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$; Ar — K_2SO_4 ; Db1 — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Db2 — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$

Db3 — $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; Db4 — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; H — NaCl; Lc — $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

Ls — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Mir — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Syl — KCl; Th — Na_2SO_4 ;

* — 盐类组成顺序为 LiCl, NaCl, KCl, K_2SO_4 ; ! — 盐类组成顺序为 LiCl, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 是一个五组分交互体系,即便只表示其干盐组成之间的关系,也必须使用三维空间立体图。我们可以仿效海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$,使用一个三棱柱来描绘。为了能反映出这一三棱柱空间图的各个盐结晶区的准确位

置,必须知道各无变量点之间的连接线,亦即各单变线的连接关系。表 2 列出了五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 中的 13 个无变量点与其次级体系无变量点的连接关系;表 3 为 5 个四元体系无变量点的平衡固相。

表 2 25 °C 时五元体系无变量点连接的四元体系无变量点

Table 2 Connection relationship of invariant points

序 号	平衡固相	连接点
114	Db3 + Db4 + Ls + Syl	2, 13, 116, 124
115	Ap + Db3 + H + Th	9, 117, 118, 125
116	Ap + Db3 + Db4 + Syl	6, 114, 122, 125
117	Ap + Db1 + Db3 + Th	4, 115, 118, 121
118	Db1 + Db3 + H + Th	19, 115, 117, 119
119	Db1 + Db2 + Db3 + H	18, 118, 120, 123
120	Db2 + Db3 + H + Ls	16, 119, 124, 123
121	Ap + Db1 + Mir + Th	5, 10, 20, 117
122	Ap + Ar + Db4 + Syl	7, 11, 14, 116
124	Db3 + H + Ls + Syl	114, 120, 125, 126
125	Ap + Db3 + H + Syl	8, 115, 116, 124
126	H + Lc + Ls + Syl	1, 12, 15, 124
123	Db1 + Db2 + Db3 + Ls	3, 17, 119, 120

表 3 各四元体系无变量点的平衡固相
Table 3 Invariant points and equilibrium solid phases

序 号	平衡固相	序 号	平衡固相
Li ⁺ ,Na ⁺ ,K ⁺ /Cl ⁻ -H ₂ O 体系		11	Ap + Ar + Syl
1	H + Lc + Syl	Li ⁺ ,Na ⁺ /Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ -H ₂ O 体系	
Li ⁺ ,Na ⁺ /Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ -H ₂ O 体系		12	Lc + Ls + Syl
2	Db3 + Db4 + Ls	13	Db4 + Ls + Syl
3	Db1 + Db3 + Ls	14	Ar + Db4 + Syl
4	Ap + Db1 + Db3	Li ⁺ ,Na ⁺ /Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ -H ₂ O 体系	
5	Ap + Db1 + Mir	15	H + Lc + Ls
6	Ap + Db3 + Db4	16	Db2 + H + Ls
7	Ap + Ar + Db4	17	Db1 + Db2 + Ls
Na ⁺ ,K ⁺ /Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ -H ₂ O 体系		18	Db1 + Db2 + H
8	Ap + H + Syl	19	Db1 + H + Th
9	Ap + H + Th	20	Db1 + Mir + Th
10	Ap + Mir + Th		

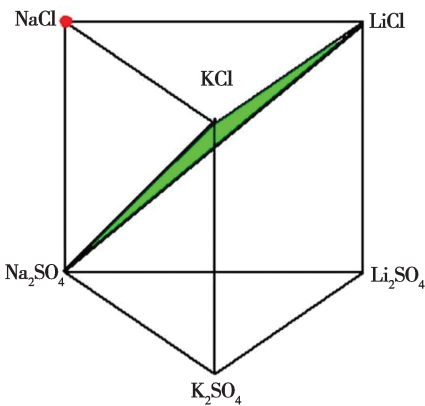


图 7 五元体系 25 ℃Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 相图的干基三棱柱表示法
Fig. 7 Presentation of solutions in the quinary system Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O at 25 °C

五元体系 Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 的三棱柱立体图可以很完整、很形象地表示体系中各相区的分布,但是难以进行实际问题的计算。为此,必须将空间立体图投影到平面上。

从如图 7 所示的 NaCl 角顶向 LiCl - KCl - Na₂SO₄ 3 点所构成的三角形投影,即获得图 8 所示的投影图。图 8 中各共饱点组成的相图指数列表 4 中。

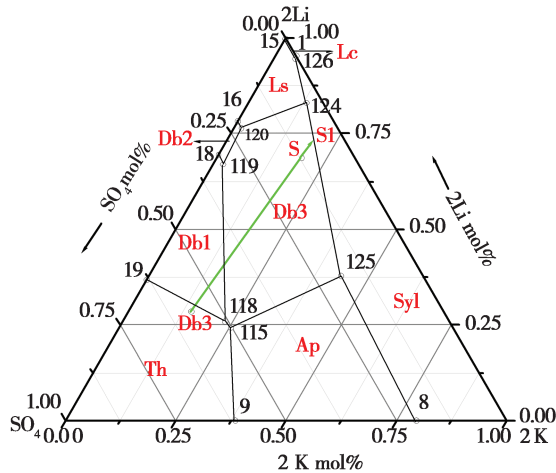


图 8 五元体系 25 ℃Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 相图的三角投影图
Fig. 8 Projected phase diagram of Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O system at 25 °C

表 4 25 ℃ 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 相图无变量点投影图坐标值

Table 4 Index of invariant points on the projected phase diagram

序 号	平衡固相	$(2\text{Li}^+ + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-})/\text{mol}\%$			
		2Li	SO_4	2K	H_2O
114	Db3 + Db4 + Ls + Syl	81.066	4.590	14.344	1 368.38
115	Ap + Db3 + H + Th	24.254	50.374	25.372	2 533.47
116	Ap + Db3 + Db4 + Syl	41.417	15.981	42.601	2 034.62
117	Ap + Db1 + Db3 + Th	23.584	52.647	23.769	2 441.00
118	Db1 + Db3 + H + Th	26.005	50.771	23.225	2 584.55
119	Db1 + Db2 + Db3 + H	67.044	30.798	2.159	2 055.22
120	Db2 + Db3 + H + Ls	76.477	21.925	1.598	1 821.08
121	Ap + Db1 + Mir + Th	10.045	77.194	12.761	1 555.77
122	Ap + Ar + Db4 + Syl	35.459	12.609	51.931	1 817.95
124	Db3 + H + Ls + Syl	83.149	3.769	13.082	1 363.79
125	Ap + Db3 + H + Syl	37.844	18.606	43.550	2 322.43
126	H + Lc + Ls + Syl	94.693	0.556	4.751	522.93
123	Db1 + Db2 + Db3 + Ls	54.263	44.939	0.797	1 246.95

4 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 ℃ 相图应用举例

在构筑了五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 ℃ 相图的投影图之后,即可方便地将此投影图加以实际应用。这既可以对具体问题进行定性的分析,包括 25 ℃ 时溶液的混合兑卤、混盐加水溶解转化、溶液等温蒸发等过程的判断。还可以做出溶液等温蒸发析盐过程的物料数值计算等。本文仅举一例,来说明投影图的实际应用。

在论文“从硫酸锂粗矿中分离富集锂的实验研究”^[28]中,作者介绍了一项从硫酸锂粗矿富集锂的研究。其涉及藏北查波错盐湖卤水,经日晒浓缩、冷冻除芒硝、回兑除镁等步骤后,获得硫酸锂混盐的加工工艺。所用混盐原料除含硫酸锂外,还含有 NaCl 、泻利盐、光卤石等,组成见表 5。从混盐制取锂盐的小实验流程如图 9 所示。

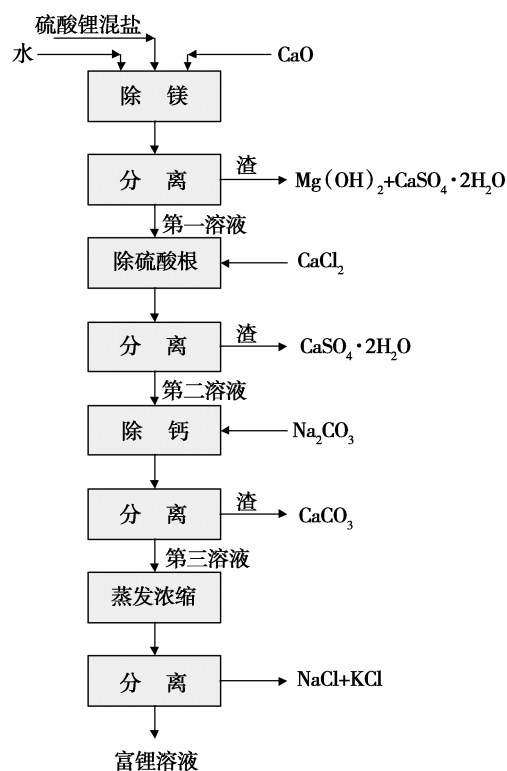


图 9 硫酸锂混盐除杂质富集锂小试流程框图

Fig. 9 Block diagram of treatment of Li-mixture salt

表 5 硫酸锂混盐化学组成

Table 5 Chemical composition of Li-sulfate mixture salt

%

组 成	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ₂ O ₃	水不溶物
含 量	2.35	13.95	3.41	4.34	31.77	23.91	0.26	0.28

锂混盐用水溶解,经过多次除杂质后的第 3 溶液,其离子组成如表 6。各步骤条件并未刻意控制加水量,故最后第 3 溶液的浓度较稀,总盐量仅为 62.84 g/L。该溶液属于 Li⁺,Na⁺,K⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 体系,可以利用我们构筑的该五元体系相图,研究此溶液 25 ℃等温蒸发析盐问题。

表 6 第 3 溶液的化学组成

Table 6 Composition of the solution No. 3

g/L

组 成	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
含 量	2.14	16.70	3.37	37.99	2.60

将第 3 溶液的组成点绘于图 8,即为 S 点。该点位于 Db3 相区内。这样我们可以作出该溶液 25 ℃等温蒸发时,盐类的结晶析出顺序为:

- NaCl
- NaCl + Db3
- NaCl + Db3 + KCl
- NaCl + Db3 + KCl + Li₂SO₄·H₂O
- NaCl + KCl + Li₂SO₄·H₂O (Db3 消失)
- NaCl + KCl + Li₂SO₄·H₂O
- NaCl + KCl + Li₂SO₄·H₂O + LiCl·H₂O (共结点)

该文并未给出第 3 溶液 25 ℃等温蒸发时的析盐顺序,只是给出第 3 溶液蒸发浓缩至 Z-4 溶液时,鉴定出有 NaCl + KCl + Li₂SO₄·H₂O 析出。由于未指出蒸发温度、平衡温度及平衡时间等,故无法作更全面的比较;但有 NaCl + KCl + Li₂SO₄·H₂O 析出是一致的。

进一步的定量计算表明,第 3 溶液要蒸发掉 78.19% 的水分,NaCl 才达到饱和。再继续蒸发 7.35% 的水,并析出 2.55% 的石盐(析出率 68.42%),锂盐 Db3 达到饱和。

由此,对于第 3 溶液蒸发富集锂的问题,可以得出几点有意义的建议:

1)第 3 溶液各盐的浓度太稀。工艺中各步骤加水量应进一步优化,既保证各步骤反应

完全、操作易于进行,还应严格控制各步骤引入的水量,以减少第 3 溶液浓缩富集锂的蒸发负荷。

2)第 3 溶液 25 ℃蒸发时,第一个饱和析出的盐是 NaCl,并且持续析出较长一段蒸发过程。这是不可避免的,因为除镁钙过程中实际是将镁钙转换为等当量的钠。原始锂混盐 Na/Li = 5.94,第 3 溶液的 Na/Li = 7.80,就可明显看出这点。因此,如何避免析出 NaCl 的分离操作中减少固相对母液的夹带,是减少锂损失的关键。

3)第 3 溶液在蒸发浓缩富集锂过程中,未达到 Li₂SO₄·H₂O 饱和析出时,会有 Db3 先行结晶析出。但只析出较短过程,后又转化消失,接着析出 KCl,经过较长过程后才达到 Li₂SO₄·H₂O 饱和。若对这一部分锂盐不予回收,这部分 Db3 将混入后面析出的钾石盐中,造成了锂的损失。若加以回收,此部分混盐中锂的品位太低,纯 Db3 的锂含量只稍稍高于 5%,混有析出的大量 NaCl,则品位更低。对于这个“丢失锂”问题,应该引起重视。

避免在第 3 溶液蒸发过程中析出 Db3,不外乎采取两种措施:a)改变蒸发或平衡温度;b)调节第 3 溶解的组成。由于到目前为止,对 Li⁺,Na⁺,K⁺,Mg²⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 五元体系相图,除 25 ℃以外其它温度下都没有人研究

过。我们无法根据五元体系相图判断 Db3 溶解度的变化趋势,但可以从不同温度时四元体系 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}/\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 相图的研究结果,看出温度变化对 Db3 溶解度的影响。И. Н. Лепешков 等人在 1958 年研究了该体系 25 °C 相图后^[10],于 1961 年又研究了 50 °C 和 100 °C 的相图^[15]。从 25 °C、50 °C 到 100 °C 的相图可知,Db3 结晶区渐次扩大。这说明较高温度下溶液中 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 三者相互作用更强,更容易形成三元复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。在具体的工艺操作时,可以采取较低的平衡温度来避免“丢失锂”。可采取的第 2 种措施,注意利用各固液分离时的洗水,石盐洗水、钾石盐洗水、硫酸锂洗水,来调节第 3 溶液的组成,使其组成点远离 Db3 结晶区,在后来的蒸发过程中不析出 Db3。这要根据各洗水的组成具体安排。

5 结 语

本文利用我们提出的 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元体系热力学模型,对 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系的平衡溶液组成和正确的平衡固相进行理论预测,给出了该体系的完整相图,并结合硫酸锂混盐分离、加工实例阐述了该五元体系相图的应用,最后得出几条对该硫酸锂混盐加工利用非常有用的指导意见。

参考文献:

- [1] 宋彭生,李冰,王庆忠,等.含锂水盐体系的相平衡研究[J].盐湖研究,1990,(1):46-54.
- [2] 宋彭生,李冰.含锂水盐体系的相平衡研究[J].青海科技,1994,1(1):5-12.
- [3] Song P S, Sun B, Zeng D W. Solubility phenomena studies concerning brines in China[J]. Pure Appl. Chem. (纯粹与应用化学), 2013, 85(11):2097-2116.
- [4] 宋彭生,项仁杰.盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议[J].矿床地质,2014, 33(10):977-992.
- [5] 卜令忠,乜贞,宋彭生.硫酸钠亚型富锂卤水 25 °C 等温蒸发过程的计算机模拟[J].地质学报,2010,84(11):1708-1714.
- [6] 宋彭生,姚燕,李军.盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展[J].化学进展,2000, 12(3):256-267.
- [7] Campbell A N, Kartzmark E M, Hutton H M. The five-component system: lithium-sodium-potassium-sulphate-chloride-water, at 25 °C [J]. Can. J. Chem., 1961, 39(7):1462-1474.
- [8] Campbell A N, Kartzmark E M. The System $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C [J]. Can. J. Chem., 1956, 34(5):672-678.
- [9] Campbell A N, Kartzmark E M. The System $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C [J]. Can. J. Chem., 1958, 36(1):171-175.
- [10] Лепешков И Н, Бодалева Н В, Котова Л Т. Исследование растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C [J]. Ж. Н. Х., 1958, 3(12):2781-2785.
- [11] Ху Кэ-юань. Политермальная растворимость в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [J]. Ж. Н. Х., 1959, 4(8):1910-1918.
- [12] Бодалева Н В, 胡克源. A study of solubility in the $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C [J]. Ж. Н. Х., 1959, 4(12):2816-2819.
- [13] Кость Л Л, Щевчук В Г. Система $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °C [J]. Ж. Н. Х., 1968, 13(1):271-276.
- [14] Лепешков И Н, Ромашова Н Н. Исследование растворимости в системе $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C [J]. Ж. Н. Х., 1961, 6(8):1967-1971.
- [15] Лепешков И Н, Бодалева Н В, Котова Л Т. Исследование растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 100 °C [J]. Ж. Н. Х., 1961, 6(7):1693-1701.
- [16] Лепешков И Н, Бодалева Н В, Котова Л Т. Study of solubilities in the system $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 15-100 °C [J]. Ж. Н. Х., 1962, 7(7):1699-1703 (in Russian).
- [17] Song P S, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 25 °C, I. Li^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ System [J]. CALPHAD, 2001, 25(3):329-341.
- [18] Song P, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 298.15 K, V. Model for the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ and its applications [J]. CALPHAD, 2003, 27(3):343-352.
- [19] 宋彭生,姚燕,孙柏,等. Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 Pitzer 热力学模型 [J]. 中国科学:化学, 2010, 40(9):1286-1296.
- [20] 黄子卿.电解质溶液理论导论[M].修订版.北京:科学出版社,1983, 235.
- [21] Pitzer K S. Ion interaction approach, in activity coefficients in electrolyte solution [M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991:75-153.

- [22] 高世扬,宋彭生,夏树屏,等. 盐湖化学—新类型硼锂盐湖[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [23] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用, I. 在 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系物理化学方面的应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 1-8.
- [24] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用, II. $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶解平衡的预测[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 1-12.
- [25] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用, III. 在 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系加工工艺方面的应用[J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 1-10.
- [26] 宋彭生,姚燕. $\text{Li}, \text{K}/\text{Cl}, \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡的热力学[J]. 盐湖研究, 2001, 9(4): 8-14.
- [27] 王纯,李武,董亚萍,等. 从硫酸锂粗矿中分离富集锂的实验研究[J]. 盐湖研究, 2015, 22(4): 36-41.

Phase Diagram of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ System and Its Utilization

SONG Peng-sheng¹, DONG Ya-ping^{1,2}, LI Wu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China)

Abstract: The quinary system of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ is useful for separation of Li salts from Li-bearing brine of Na-sulfate subtype, processing spodumene ore and technology of lithium salts etc. The only study report was published in the 1950s, but its result should be improved because of limitation of technical conditions at that time. Existence of Li-double salts in its subsystems was confirmed thereafter. New research has not been appeared for over 50 years. Prediction of chemical composition and existence of solids at equilibrium are given by using our thermodynamic model for the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ in the present paper. As an example of its applications, separation of Li-sulfate mixture is also described in detailed in the paper.

Key words: Phase diagram of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system; Thermodynamics of phase equilibrium for salt-water systems; Process of mixture salts of Li-sulfate

封面图片: 结则茶卡

结则茶卡位于西藏自治区日土县, 地理坐标北纬 $33^\circ 57'$, 东经 $80^\circ 56'$, 湖面海拔高度 4524 m, 面积 107.6 km^2 , 形成于第四纪断陷盆地, 为固液并存的盐湖。湖区气候干旱寒冷, 降水有限, 湖滨泉水出露, 对湖水有重要补给作用。湖水平均水深 17.01 m, 湖水 pH 值 9.0, 矿化度 146.1 g/L。盐湖水化学类型为碳酸盐型, 其中阳离子 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 含量分别为 55400、3020、341.4、1.61 mg/L; 阴离子 $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-$ 含量分别为 80638、3437、2847、2116 mg/L; Li 含量 248.0 mg/L。该盐湖盐类矿物有石盐、芒硝、无水芒硝等。湖水中 K、Li 含量较高, 可开发利用。

(中国科学院青海盐湖研究所 杨 波)